

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **G brauchsmust r**
⑩ **DE 297 17 809 U 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
G 01 N 27/30
G 01 N 27/49
G 01 N 27/416

②① Aktenzeichen:	297 17 809.1
②② Anmeldetag:	7. 10. 97
④⑦ Eintragungstag:	5. 3. 98
④③ Bekanntmachung im Patentblatt:	16. 4. 98

DE 297 17 809 U 1

⑦③ Inhaber:
Kurt-Schwabe-Institut für Meß- und Sensortechnik
e.V., 04736 Meinsberg, DE

⑤④ Elektrochemische Arrayelektrode

DE 297 17 809 U 1

Elektrochemische Arrayelektrode

Zweck der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Elektrode in Arraykonfiguration für elektrochemische Messungen, insbesondere zum Einsatz in der elektroanalytischen Chemie.

Stand der Technik

Mikroelektroden sind definiert als Elektroden, deren wirksame geometrische Fläche wenigstens in einer Dimension im Mikrometerbereich liegt. Diese Abmessung ist nicht genau festgelegt, allgemein wird dazu der Bereich $0,5 \dots 50 \mu\text{m}$ angegeben [J.O. Howell, Current Separations 8 (1987) 1/2, 2-13]. Die Form dieser Elektroden kann in Form von Scheiben, Kugeln, Bändern oder Ringen gewählt werden. An Mikroelektroden, die in elektrochemischen Systemen eingesetzt sind, treten im Vergleich mit konventionellen Makroelektroden besondere Phänomene auf, so das rasche Erreichen eines stationären Elektrodenzustandes, hohe Stromdichten trotz kleiner Meßströme sowie eine erhebliche Verminderung des durch den Widerstand von Elektrolytlösungen hervorgerufenen iR -Einflusses (i Stromstärke, R elektrischer Widerstand; der iR -Spannungsabfall ist ein stromabhängiges Potential, verursacht durch den Stromfluß infolge eines unkompensierten Lösungswiderstandes, welches das Potential an der Elektroden/Lösungs-Grenzfläche verändert).

Mikroelektroden werden wegen der genannten Vorteile insbesondere für elektroanalytische Zwecke eingesetzt, beispielsweise als Detektoren in der Hochdruckflüssigkeitschromatographie oder allgemein für voltammetrische Messungen, so in der zyklischen Voltammetrie. Diese analytischen Verfahren werden oft für Umweltmessungen eingesetzt, um chemische Stoffe im Spurenbereich zu bestimmen. Die Vorteile von Mikroelektroden sind in diesem Fall allerdings erheblich eingeschränkt, da nur ein sehr kleiner Stromfluß bzw. ein ungünstiges Signal-Rausch-Verhältnis auftreten, die in der Praxis schwierig zu bewältigen sind, zumindest nicht ohne besondere meßtechnische Vorkehrungen [H.-J. Huang et al.: Current Multiplier for Use with Ultramikroelectrodes. Anal. Chem. 1986, 58, 2889-2891]. Aus diesen Gründen zieht man den Einzelelektroden zweckmäßig Arrayelektroden vor. Durch Parallelschaltung einer größeren Anzahl von Einzel-Mikroelektroden begegnet man der nur sehr niedrigen Signalthöhe, die mit ihnen erhalten wird. Arrayelektroden für elektroanalytische Anwendungen sind prinzipiell bekannt (s. J. Wang: Analytical Electrochemistry, New York: VCH Publ. 1994). Es sind hierbei Arrays gleichartiger elektrochemischer Mikrosensoren, die als amperometrische oder als potentiometrische

Elektroden präpariert sind, von Arrays metallischer Mikroelektroden zu unterscheiden. Daneben gibt es Systeme, bei denen unterschiedliche Mikrosensoren zu Arrays zusammengefaßt sind, insbesondere in der Gasmeßtechnik, wo eine große Anzahl unterschiedlich präparierter Sensoren zur Erkennung von Gerüchen oder Dämpfen verwendet werden, oder Mikroelektroden zur Messung der Leitfähigkeit von Flüssigkeiten, die als mäanderförmige Arrayelektroden oder Interdigitalelektroden ausgebildet sind.

Ein Überblick über Mikroelektrodenarrays, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt sind, wird von Heinze gegeben (J. Heinze, Elektrochemie mit Ultramikroelektroden, Angew. Chem. 1993, 105, 1327-1349). Den dort zu findenden Erläuterungen entnimmt man, daß konventionell hergestellte Mikroelektrodenarrays (hergestellt durch Einschmelzen von Feinstdrähten oder feinen Kohlefasern in Glas oder Einbetten in Kunststoffe) und solche, die in Dünnschichttechnik auf einem inerten Substrat präpariert sind, Anwendung finden. Letztere Möglichkeit, ausgeführt z.B. auf einem Silicium- oder Quarzsubstrat, ist in der Erfindung WO 97/38301 (International Application No. PCT/CA 97/00236) realisiert, wobei das Substrat eine Metallschicht, darüber eine isolierende Schicht, beispielsweise Siliciumcarbid SiC , ein Kunstharz und eine Maske für eine photolithographische Behandlung trägt. Eine ähnliche Arrayanordnung beschreiben A. Mohr et al. (Performance of a thin film microelectrode array for monitoring electrogenic cells in vitro, Sensors and Actuators 1996, B 34, 265-269), gefertigt nach einem konventionellen Halbleiterherstellungsprozeß. Diesen Arrays haftet der Nachteil an, daß relativ aufwendige Verfahrensschritte zu ihrer Herstellung notwendig sind, weswegen sie nur für Anwendungen des Arrays in sehr großer Stückzahl in Betracht kommen, die den Einsatz der angegebenen komplizierten und teuren Präparationsverfahren rechtfertigt. Konventionell in Feinwerktechnik hergestellte Arrayelektroden, wie sie beispielsweise von Heinze (l.c.: Angew. Chem.) zusammenfassend geschildert sind, haben dagegen den erheblichen Nachteil, daß ihre Herstellung, z.B. durch Einschmelzen von Feinstdrähten in Glashalterungen oder Einbetten von Kohlenstofffasern in Kunststoffkörper, mit genau reproduzierbarer Form, identischer Geometrie der Arrayeinzelektroden und mit identischen Eigenschaften äußerst schwierig ist. Auch das Umhüllen von leitfähigen Materialien und anschließendes Verpressen von Partikeln aus Elektronenleitern [J.O. Besenhard et al.: Polypropylen/Ruß-Verbunde als Mikroelektrodenensemble, in: Gesellsch. Deutscher Chemiker (Herausg.): Elektrochemie der Elektronenleiter, Monographie Bd. 5, S. 461-462 Frankfurt a.M., 1996] mit thermoplastischen Partikeln (Pulver, Faser, u.a. aus Kunstharzen oder aus Glas) ergibt in dieser Hinsicht keine befriedigende Lösung, wenn an die Serienfertigung von Elektrodenarrays gedacht ist.

16

Aufgabe

Die Erfindung löst die Aufgabe, eine Arrayelektrode für elektrochemische Messungen, insbesondere zum Einsatz in der elektroanalytischen Chemie, bereitzustellen, die nach einem unaufwendigen Verfahren und somit bereits in kleinen oder mittleren Stückzahlen reproduzierbar herstellbar ist, ohne das aufwendigere Instrumentarium der Halbleitertechnik bzw. Dünnschichttechnik zu benötigen.

Erfindung

Die erfindungsgemäße Lösung des Problems geht aus den Schutzansprüchen 1 bis 11 hervor. Die Besonderheit, daß eine unter Einsatz der Dickschichttechnik gefertigte Arrayelektrode vorliegt, löst die Aufgabe, die Mängel, die sich für feinwerktechnisch hergestellte Arrayelektroden unvermeidlich in Abweichungen der Einzelelektrodengröße und ihrer Abstände voneinander ergeben, zu vermeiden, ohne den schwierigeren Weg der Halbleitertechnik begehen zu müssen. Die Erfindung erbringt weiterhin den Vorteil, daß Arrayelektroden unter Einsatz sehr verschiedenartiger Werkstoffe, wie sie insbesondere in den Ansprüchen 5, 6, 9 und 10 angegeben sind, die bei Einsatz anderer Herstellungstechnologien nicht oder nur schwierig miteinander zu kombinieren sind, erhalten werden können. Weitere Einzelheiten der Erfindung gehen aus dem nachfolgend erläuterten Beispiel hervor.

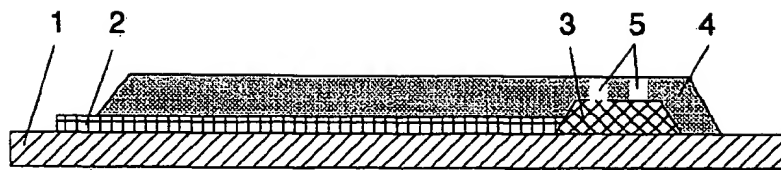
Beispiel

Auf ein Substrat aus Aluminiumoxid 1, s. Figur 2, mit der Dicke 0,63 mm und der Abmessung (30 x 8) mm² ist eine Leitschicht 2, präpariert nach dem Cermet-Verfahren, festhaftend aufgebracht. Ebenfalls nach dem Cermet-Dickschichtverfahren ist darauf eine Platinschicht 3 abgeschieden, die von einer Abdeckschicht 4 aus einem Polymerpräparat bedeckt ist. Mittels Laserstrahlen sind in diese Polymerschicht Perforationen durchreichend bis zur Platinschicht eingebracht, die ein Mikroelektrodenarray ergeben, wie es Figur 2 zeigt. Der Durchmesser einer Einzelelektrode beträgt 35 µm, ihre Anzahl 16. Auf dem Substrat sind insgesamt vier solcher Arrays angeordnet, wobei jeweils alle 16 Einzelelektroden miteinander elektrisch verbunden sind, jedes Array weist einen getrennten äußeren elektrischen Anschluß auf, so daß die Arrays entweder einzeln oder mehrere gemeinsam genutzt werden können.

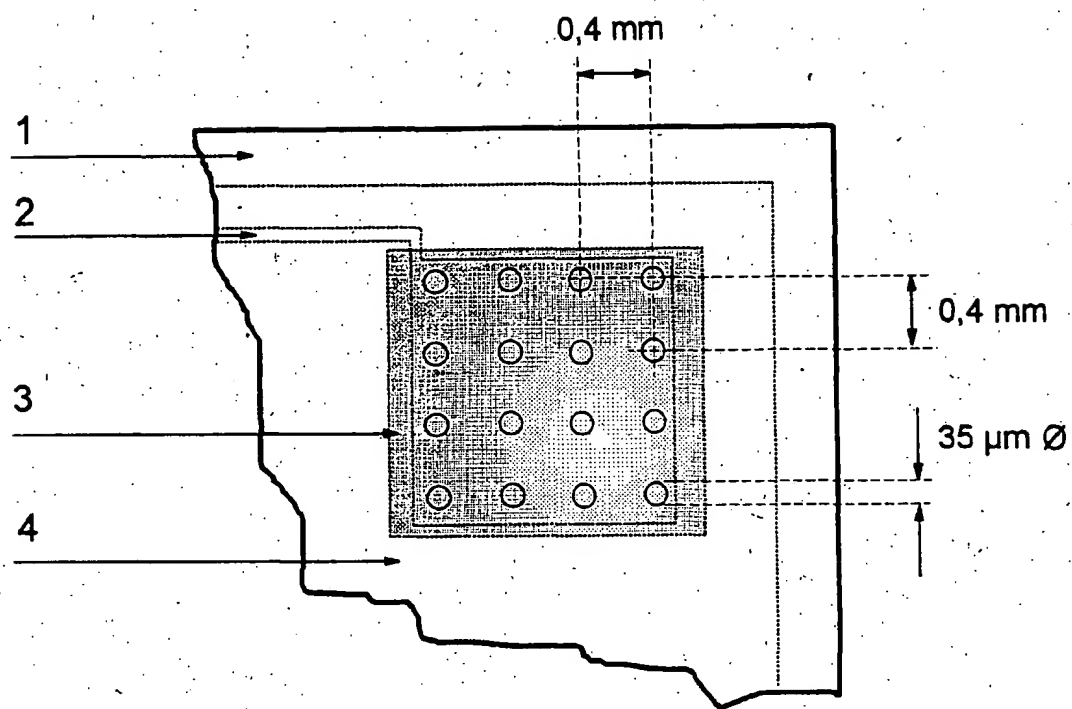
Schutzansprüche

1. Elektrochemische Arrayelektrode zur Ausführung elektroanalytischer Messungen, insbesondere zur Ermittlung des Gehaltes reduzierbarer oder oxidierbarer Bestandteile in flüssigen Medien nach der Methode der Voltammetrie, Zyklovoltammetrie oder Amperometrie, dadurch gekennzeichnet, daß auf einem elektrisch isolierenden Substrat (1) eine Leitschicht (2), eine Edelmetallschicht (3) und eine dielektrische Polymerschicht (4) auf dem Weg der Dickschichttechnik abgeschieden sind, die Polymerschicht eine Anzahl von Perforationen (5) jeweils mit der Fläche $<0,01 \text{ mm}^2$ aufweist und in diesen Perforationen Edelmetallflächen, die ein Array bilden, für elektrochemische Reaktionen zugänglich sind.
2. Elektrochemische Arrayelektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl der das Array ergebenden Perforationen gleich oder größer als 16 ist.
3. Elektrochemische Arrayelektrode nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Edelmetallschicht auf dem Weg der Cermet-Dickschichttechnik abgeschieden ist.
4. Elektrochemische Arrayelektrode nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Edelmetallschicht auf dem Weg der Polymer-Dickschichttechnik abgeschieden ist.
5. Elektrochemische Arrayelektrode nach den Ansprüchen 1, 2, 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrisch isolierende Substrat aus einem keramischen Werkstoff oder aus Glas besteht.
6. Elektrochemische Arrayelektrode nach den Ansprüchen 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrisch isolierende Substrat aus einem Duromer oder aus einem Elastomer besteht.
7. Elektrochemische Arrayelektrode nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Einzelelektroden des Arrays miteinander verbunden und das Array über eine Anschlußleitbahn am Rand elektrisch anschließbar sind.
8. Elektrochemische Arrayelektrode nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Arrays auf einem Substrat angeordnet sind und jedes Array elektrisch einzeln anschließbar ist.
9. Elektrochemische Arrayelektrode nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Edelmetallschicht aus Platin besteht.
10. Elektrochemische Arrayelektrode nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Edelmetallschicht aus Gold besteht.
11. Elektrochemische Arrayelektrode nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Substrat zusätzlich eine elektrochemische Bezugselektrode aufgebracht ist.

10.10.97



17



Figur 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)